



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

직물형 수퍼커패시터를 위한
그래핀복합섬유의 성능 최적화
연구

Optimization on Performance of Graphene
Composite Fiber for Scalable Fabric
Supercapacitor

2019년 8월

서울대학교 융합과학기술대학원

융합과학부 나노융합전공

허 정 운

공학석사 학위논문

직물형 수퍼커패시터를 위한
그래핀복합섬유의 성능 최적화
연구

Optimization on Performance of Graphene
Composite Fiber for Scalable Fabric
Supercapacitor

2019년 8월

서울대학교 융합과학기술대학원

융합과학부 나노융합전공

허 정 운

직물형 수퍼커패시터를 위한 그래핀복합섬유의 성능 최적화 연구

지도 교수 김 연 상

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2019년 7월

서울대학교 융합과학기술대학원
융합과학부 나노융합전공
허 정 운

허정운의 공학석사 학위논문을 인준함
2019년 7월

위 원 장 박 원 철 (인)

부위원장 김 연 상 (인)

위 원 박 상 윤 (인)

초 록

최근, 휴대용 전자장치의 성능이 향상되고 있으며 더욱 많은 기능이 있는 전자기기들이 개발되고 있다. 그 중에서도 스마트 안경, 스마트 시계, 피트니스 밴드와 같은 착용형 전자장치(wearable device)가 회자되고 있다. 이러한 착용형 전자장치는 유연하고 신축성이 있는 직물 형태로 발전되어가고 직물기반의 다양한 소자개발이 진행되고 있다. 특히, 가볍고 기계적 강도가 우수하고 다양한 기능성 제어가 가능한 그래핀섬유를 적용한 소자가 관심을 받고 있다.

본 연구에서는 전기에너지 저장 목적의 그래핀섬유 기반의 전극소재를 연구하였고, 그래핀의 복합비율과 제조공정에 따른 고성능의 그래핀복합섬유 전극소재를 개발하였으며 이를 활용한 섬유형 슈퍼커패시터를 제작하였다. 본 연구의 주요 방향은 대량생산이 용이한 제조법을 적용하여 직물형 전극소재의 핵심 성능인 인장강도, 공극밀도, 전기전도도, 젖음성에 대한 최적의 성능을 구현한 것이다. 이를 위해 습식방사에 의한 연속공정 기반의 그래핀섬유 제조를 하였고, 섬유의 배향성, 밀도, 공극밀도를 그래핀산화물 크기 비율, 탄소나노튜브(CNT)를 함침으로 물성을 제어할 수 있음을 증명하였다. 이에 대한 주요 연구결과에 대한 요약은 다음과 같다.

- i) 그래핀섬유의 기계적 강도를 향상하기 위해 그래핀산화물 액정(GO-LC)을 초음파 처리를 한 수백 나노 크기의 그래핀산화물(nGO)과 비율에 따라 섬유를 제작하였다. GO-LC 사이의 공간을 nGO가 채워 섬유의 밀도를 향상하고, 이로 인하여 기계적 강도가 가장 우수한 최적의 비율을 얻을 수 있다.
- ii) 그래핀섬유는 138° 의 접촉각을 가지고 있어 소수성의 성질을 가진다, 그러므로 수계 전해질을 사용할 때 젖음성이 낮다는

단점을 가지고 있다. 그래핀섬유의 접촉각은 젖음성이 낮게 되면 전해질 내의 이온이 그래핀섬유 내의 기공으로 충분히 접근하지 못하게 되어 에너지 저장 특성이 감소하게 된다. 또한, 그래핀섬유는 취성의 성질을 가지고 있어 유연한 에너지 저장 소자를 만드는데 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 친수성의 고분자인 폴리비닐알코올(PVA)을 첨가하여 그래핀복합섬유를 제작하였다.

- iii) 나노 크기 또는 마이크로 크기의 그래핀산화물 조각으로 섬유나 박막을 제조할 경우, 그래핀 산화물 조각들이 밀집된 형태로 재적층(restacking)이 발생한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 탄소나노 입자인 탄소나노튜브를 그래핀산화물 조각 사이에 삽입하여 재적층을 방지하고 높은 비표면적을 유지하였다.
- iv) 밀도와 기계적 강도를 더욱 개선하기 위해 후처리 공정을 진행하였다. 특정 온도의 증류수에서 연신을 하여 밀도를 증가시키고 기계적 강도를 개선하였다. 이후 화학적 환원을 통하여 전기전도도를 향상시켰으며 기계적 강도도 개선할 수 있다.
- v) 최적의 성능(인장강도: 552 MPa, 밀도: $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 평균기공크기: 4.85 nm, 전기전도도: $3400 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 에너지 밀도: $64 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)을 구현한 그래핀복합섬유를 전극소재에 이용하였다. 그래핀복합섬유를 탄소 섬유에 spiral 형태로 감아 전극을 제작하였다. 이렇게 만들어진 전극으로 전기 에너지 저장 특성을 확인하였다.

주요어 : 그래핀, 그래핀산화물, 그래핀섬유, 습식 방사, 슈퍼커패시터

학 번 : 2017-28228

목 차

초	록	i
목	차	iii
표	목차	v
그림	목차	vi
제 1 장	서 론	1
제 2 장	연구의 배경	4
제 1 절	탄소 기반 섬유	4
제 2 절	그래핀산화물 액정	6
제 3 절	그래핀산화물 액정 섬유	9
제 4 절	직물형 슈퍼커패시터	15
제 3 장	실험 방법	17
제 1 절	그래핀산화물 액정 제조	17
제 2 절	그래핀산화물 섬유 제작	22
제 3 절	그래핀복합섬유 제작	24
제 4 절	그래핀복합섬유 기반 슈퍼커패시터 제작	26
제 4 장	결과 및 논의	27
제 1 절	그래핀산화물 액정 특성	27
제 2 절	고강도의 그래핀섬유	30
제 3 절	CNT/nGO/PVA 복합섬유	32
제 4 절	그래핀복합섬유	34
제 5 절	후처리 공정	36

제 6 절 그래핀복합섬유 기반 슈퍼커패시터	39
제 5 장 결 론	45
참 고 문 헌	46
Abstract	53

표 목차

[표 1] 탄소 기반 섬유의 특성 비교.....	5
[표 2] 대표적인 환원 방법과 환원된 그래핀산화물의 특성	14
[표 3] 그래핀산화물의 합성 과정	19

그림 목차

[그림 1] 탄소 기반 섬유의 종류.....	5
[그림 2] 액정에 농도에 따른 리오토로픽 액정에서의 상전이.....	8
[그림 3] 습식방사 중 그래핀산화물 액정이 섬유 형태로 전이되는 메커니즘 모식도	11
[그림 4] 그래핀산화물 입자의 분포도 확인을 위한 샘플 제작 모식도	21
[그림 5] 그래핀산화물 습식 방사의 모식도	23
[그림 6] 그래핀복합섬유를 이용한 슈퍼커패시터 전극의 모식도.....	26
[그림 7] 초음파 처리 시간에 따른 그래핀산화물 평균 입자 크기 및 편광 이미지	28
[그림 8] 상태도에서 초음파 처리 시간에 따른 상전이의 변화.....	29
[그림 9] nGO의 비율에 따른 기계적 강도와 밀도의 변화.....	31
[그림 10] GO-LC 섬유와 GO-LC/nGO 섬유의 SEM 이미지	31
[그림 11] 연신 온도에 따른 CNT/nGO/PVA 복합섬유의 기계적 강도와 접촉각의 변화.....	33
[그림 12] CNT/nGO/PVA 복합섬유의 연신 온도에 따른 SEM 이미지.....	33
[그림 13] GO-LC 비율의 증가에 따른 기계적 강도의 변화 및 밀도의 변화.....	35
[그림 14] 연신 온도 및 환원 과정 이후의 인장 강도, 전기전도도의 변화	37
[그림 15] 연신 온도에 따른 그래핀복합섬유의 SEM 단면 이미지	37
[그림 16] Spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극의 실제 이미지 및 OM 이미지	39
[그림 17] 그래핀복합섬유의 순환전압전류법 실험 결과	41

[그림 18] 그래핀복합섬유를 이용한 sprial 형태의 슈퍼커패시터 전극의 순환전압전류법 실험 결과	41
[그림 19] 그래핀복합섬유를 이용한 sprial 형태의 슈퍼커패시터 전극의 라곤 차트	42
[그림 20] 그래핀복합섬유를 이용한 sprial 형태의 슈퍼커패시터 전극의 안정성 평가 : 구부림	44
[그림 21] 그래핀복합섬유를 이용한 sprial 형태의 슈퍼커패시터 전극의 구부림 전, 후의 라곤 차트	44

제 1 장 서 론

최근에 휴대용 전자장치의 성능이 향상되고 있으며 더욱 많은 기능이 있는 전자기기들이 개발되고 있다. 그 중에서도 스마트 안경, 스마트 시계, 피트니스 밴드와 같은 착용형 전자장치 (wearable device)가 회자되고 있다. 하지만 현재 생산되는 착용형 전자장치들의 기능은 매우 제한되고, 여전히 소자의 대부분이 유연하지 않은 소재로 이루어져 있다. 이에 따라, 열전도 특성, 전기 전도도, 유연성, 전기화학 특성 등의 성능을 가진 스마트 직물 (smart textile)에 대한 연구가 지속되고 있다. 스마트 직물 기반 전자소자의 가장 큰 특징은 기존의 유연성 필름 소재와는 다르게 통기성을 가진다는 특성을 가지고, 이외에도 직물의 고유 특성인 보온성을 갖으므로 차기 웨어러블 소재로 주목받고 있다. 이러한 스마트 직물은 다양한 무기질, 유기물, 또는 복합체로 제조가 가능하고, 센서, 액츄에이터, 에너지소자에 적용하는 연구가 활발히 진행 중이다.^[1,2,3]

2000년대에 들어서 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)와 같은 탄소 나노 소재가 다양한 기능성으로 인하여 차세대 소재로 보고되었고 이로부터 스마트 직물을 제작하는 연구가 다양하게 진행되어 왔다.^[4,5,6,7,8] 특히 CNT의 탁월한 전기전도도($10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), 가벼운 밀도($1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 우수한 기계적 강도(인장강도: 1.8 GPa, 영률: 80 GPa)로 인해 CNT첨유는 기존의 탄소첨유를 능가할 뿐만 아니라 탄소첨유로는 구현할 수 없는 기능을 보여준다.^[9,10,11] 최근에는 탄소가 2차원의 구조체로 되어 있는 그래핀을 첨유로 제조하려는 노력이 진행되었고, 성능을 개선시키는 연구가 활발히 진행되어 왔다.^[12,13,14,15,16] 그래핀은 CNT와 유사한 전기전도도($6.08 \times 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)

¹⁾, 가벼운 밀도($2.267 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 우수한 기계적 강도(인장강도: 12 GPa, 영률: 2.4 TPa)를 나타내고 있을 뿐만 아니라 산화된 그래핀인 그래핀산화물(Graphene Oxide, GO)은 환원공정에 따라 전기전도도를 제어할 수 있고, 비표면적($2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)이 CNT($250\sim350 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)에 비해 우수하여 에너지저장소자의 전극 물질로 주목받아왔다.^[17,18,19,20] 특히 주목해야할 부분은 GO가 특정 조건에 따라 매우 우수한 액정성을 갖고, 이러한 액정특성을 기반으로 간단하게 액정방사를 통해 그래핀섬유를 제조할 수 있는 특징을 가지고 있다.^[15,16] 이러한 그래핀섬유는 CNT섬유와 비교하여 상온에서 약산성 또는 약염기의 유해성이 낮은 수용액에서 섬유방사가 가능하므로 친환경 제조가 가능하고 비용적으로 유리한 점이 많다. 따라서 그래핀섬유는 CNT섬유의 강력한 대안으로 보고되고 있고 CNT섬유와 유사하게 다양한 응용소자를 구현하는 연구가 수행되고 있다.^[21,22,23,24,25]

한편, 나노 크기 또는 마이크로 크기의 그래핀산화물 조각으로 섬유나 박막을 제조할 경우, 그래핀산화물 조각들이 밀집된 형태로 재적층(restacking)이 발생한다. 이러한 현상은 그래핀산화물의 높은 비표면적을 급격히 감소시키는 현상이므로 억제하기 위한 노력이 있어왔다.^[26,27,28,29,30] 대표적인 방법으로 0차원 또는 1차원 나노입자를 그래핀산화물 조각 사이에 삽입하여 인위적으로 재적층을 방지하여 높은 비표면적을 유지하는 결과가 보고되어 왔다.^[31,32,33] 이러한 비표면적의 제어는 에너지저장소자의 전극소재로써 가장 중요한 특성이므로 재적층 현상을 제어하는 것은 그래핀섬유 기반의 에너지저장소자의 성능을 높이는데 핵심적 역할을 한다. 그래핀섬유는 중력에 의해 또는 압력의 차이에 의해 제조하는 그래핀박막에 비해 제조공정의 상이성에 의해 공극밀도(porous density)와 재적층 제어가 어려운 것으로 알려져 있다. 이러한 어려움은 그래핀섬유로 제작된 에너지저장소자의 에너지밀도가

박막에 비해 낮게 형성되는 결과를 보여준다.

에너지저장소자의 전극소재로써 중요한 다른 요소는 전극의 젖음성(wettability)이다. 수계 전해질 또는 하이드로겔(hydrogel) 전해질을 적용한 소자의 경우, 전해질내의 이온을 전극내 미세기공에 최대한 저장하기 위해 기공구조가 친수성(hydrophilicity)을 갖는 것이 중요하다. 그래핀 또는 환원된 그래핀산화물은 소수성을 갖는 경향을 가지므로 이를 극복하기 위한 해결방안이 모색되어왔다.^[34,35,36]

제 2 장 연구의 배경

제 1 절 탄소 기반 섬유

탄소 기반의 섬유에는 대표적으로 셀룰로오스, 폴리아크릴로니트릴, 석유계 피치와 같은 물질을 전구체로 하여 안정화 과정과 탄화 과정을 통하여 섬유를 제작하는 탄소섬유^[37]가 있으며 탄소나노튜브(CNT)를 이용하여 얻어지는 CNT섬유, 그래핀을 이용하여 얻어지는 그래핀섬유가 있다. 기존의 탄소 섬유는 기계적 강도와 전기 전도도는 매우 우수하지만 미세 공극이 없기 때문에 에너지 저장 소자로 사용이 어려운 점이 특징이다. 탄소섬유를 이용하여 에너지 저장 소자로 사용하기 위해서는 활성화 방법을 통하여 미세 공극을 형성하여야 하는데, 이 활성화 과정을 거치게 되면 탄소 섬유의 강도가 감소하게 되며, 유연성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다.^[38] 그러므로 탄소 나노 물질인 CNT나 그래핀을 이용하여 섬유를 제작하는 연구가 진행되고 있다. CNT 섬유나 그래핀섬유의 경우 탄소 섬유보다는 기계적 강도나 전기 전도도는 낮지만 미세 공극을 가지고 있어 에너지 저장 소자로 사용할 수 있다. 그 중에서도 그래핀섬유가 가지는 특징으로는 전기전도도의 조절이 가능하다는 것과 공극밀도의 조절이 가능하다는 점이다. 특히, 공극밀도의 조절을 통하여 슈퍼커패시터의 성능을 향상시킬 수 있다.

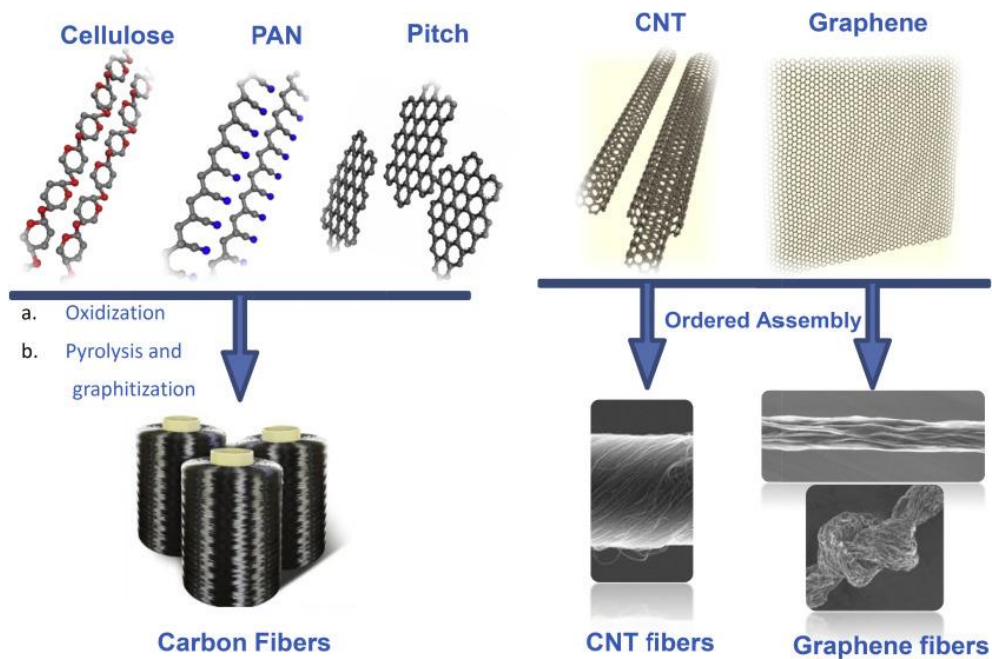


그림 1. 탄소 기반 섬유의 종류

Comparison of Carbon-Based Fibers

	Carbon fiber	CNT fiber	Graphene fiber
Precursor	Polymer (e.g. PAN)	SWNT, MWNT fragment	Graphene oxide flake
Preparation	Wet-spinning	Wet-spinning	Wet-spinning
Post-treatment	Pyrolysis (>2000 °C)	-	Reduction (Chemical / Thermal)
Modulus (GPa)	~500	~1000	~1000
Ultimate stress (GPa)	~3	~3	~1
Controllability of elec. conductivity	Poor	Poor	Excellent
Controllability of Porosity	Poor	Good	Excellent

표 1. 탄소 기반 섬유의 특성 비교

제 2 절 그래핀산화물 액정

그래핀산화물 액정은 그래핀산화물 입자의 형태와 크기 및 용액의 농도, 점성도에 따라 준결정성이 나타나게 되며 isotropic-nematic 상전이를 통해 액정을 형성한다. 이러한 인자들은 복합적으로 영향을 주기 때문에 명확한 nematic 상을 지닌 그래핀산화물 액정을 얻기 위해서는 입자의 크기 및 농도 제어가 요구된다.

얇은 판상형 물질의 isotropic-nematic 상전이는 이론적으로 특성 형상비 이상에서 발생하게 된다.^[39,40] 이온 세기와 pH는 그래핀산화물 액정의 안정화에 큰 영향을 끼친다. 카르복시기 등의 작용기가 있다면 정전기적 반발력이 증가하여 그래핀산화물 액정의 안정화에 중요한 역할을 한다. 따라서 이온 세기를 증가시키거나 pH를 낮춰 입자간 반발력을 감소시키면 그래핀산화물 입자 간의 응집이 발생한다. 이러한 인위적인 불안정화는 그래핀산화물 액정으로부터 섬유를 제조할 때 습식 방사 과정에서 적용될 수 있다.^[12,41]

그래핀산화물 액정은 그래핀을 화학적으로 합성할 때 입자가 물리적으로 파쇄되어 그래핀산화물 입자의 형상비가 줄어드는 현상을 최소화하여야 한다. 화학적 합성 중 입자의 크기를 유지하기 위해서는 흑연의 입자 크기, 반응 환경, 분산 방법 등을 고려해야 한다. 흑연 입자는 산화 과정에서 박리가 일어나게 되므로 물리적 파괴가 일어날 수밖에 없다. 하지만 처음 반응을 시작하는 흑연의 입자 크기가 크다면 화학적 반응으로 만들어진 그래핀산화물 액정의 크기는 증가할 확률이 높다. 그러므로 입자가 큰 흑연을 시작 물질로 하는 것이 그래핀산화물 액정 형성에 중요한 역할을 한다.

그래핀산화물 합성에서 반응의 환경이 중요하다. 그래핀산화물은

일반적으로 Hummer's method를 통하여 합성되는데 흑연 입자를 매우 강한 산화제를 통하여 산화하게 된다. 산화 과정에서 발생하는 용해열, 박리 과정에서 발생하는 결함, 중화 과정에서 물과 황산과의 반응으로 인한 발열 등이 모두 그래핀산화물 액정에 영향을 끼치게 된다. 과거 다양한 논문에서는 그래핀산화물 용액을 제작하는 과정에서 초음파 처리하였다. 하지만 초음파 처리는 그래핀산화물 입자를 파괴하여 입자의 크기를 감소시키는 현상이 확인되었다. 특히, 1 시간 동안 초음파 처리를 한 그래핀산화물 용액은 평균 직경이 수백 나노미터로 감소하는 형상을 보였다.

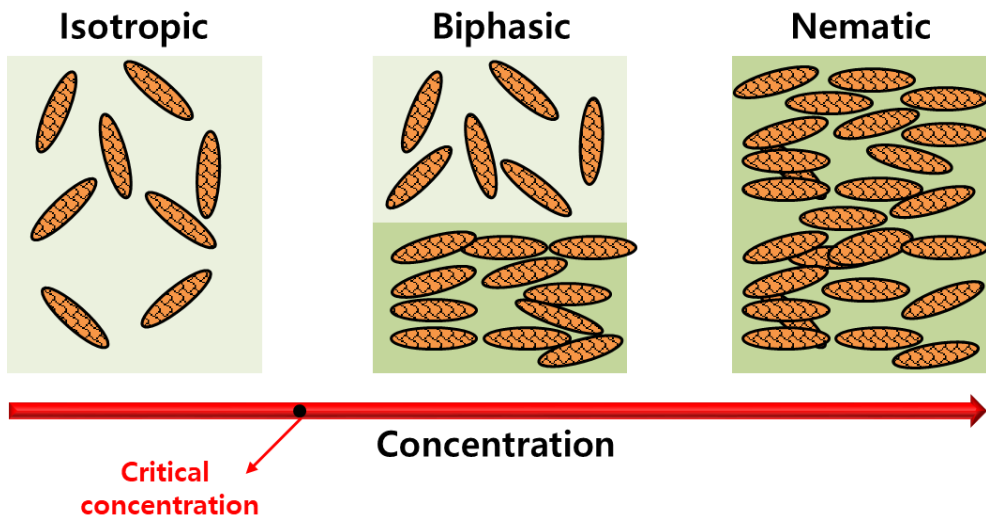


그림 2. 액정의 농도에 따른 리오토로픽 액정에서의 상전이

제 3 절 그래핀산화물 액정 섬유

습식 방사 원리

습식 방사는 일반적으로는 고분자를 분산이 되는 용매에 분산시켜 방사 원액을 만들고 응고액 내에서 방사하여 고분자를 응고시켜 섬유로 제작하는 방법이다. 하지만 그래핀산화물 액정 용액 역시 습식 방사를 이용하여 섬유를 제작할 수 있다는 것이 보고되었다.^[12,15,16] 그래핀산화물이 응고액으로 방사되면 노즐을 거치면서 모세관 압이 발생하고 이는 그래핀산화물 입자를 전단 방향으로 정렬시킨다. 정렬된 그래핀산화물 입자는 응고용액과 만나 용매 치환이 일어나게 되고, 그래핀산화물 액정 용액 속으로 응고액이 침투하여 그래핀산화물의 부분적인 음전하가 상쇄되고 입자간의 반발력이 감소하여 섬유 형태로 응고가 되게 된다.^[15,16]

습식 방사를 통하여 그래핀산화물 액정 섬유를 제작함에 있어서 그래핀산화물 입자의 크기, 용액의 농도, 노즐의 직경, 응고 용액 등이 주요 인자이다. 그래핀산화물 입자의 크기에 따라 액정의 유무가 결정되는데 그래핀산화물 입자의 크기가 작아 액정상을 띄지 않는다면 그래핀산화물 입자의 정렬이 일어나지 않아 섬유가 형성이 되지 않는다.

용액의 농도 역시 섬유를 형성하는데 중요한 인자이다. 용액의 농도가 $0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 부터 nematic 상이 나타나는 것이 확인되었다.^[12] $0.25 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 이하의 isotropic 상이 보이는 농도에서는 섬유가 방사되지 않고 퍼져버리는 결과를 보였다. $0.25\sim 0.75 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 에서는 isotropic-nematic 상이 공존하는 특성을 보였으며 그래핀산화물 액정 섬유가 부분적으로 만들어진다. 0.75

$\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 이상부터는 전체적으로 nematic 상을 보이며 이 때부터 연속적인 그래핀산화물 액정 섬유가 방사가 가능하다.

노즐의 직경은 그래핀산화물 액정 섬유의 구조에 영향을 미친다. 노즐의 직경이 클수록 섬유의 두께는 두꺼워지며 전단 속도에도 영향을 준다. 또한 그래핀산화물 입자들의 정렬도가 감소하며 용매 치환이 덜 일어나게 되어 기계적 강도가 감소하게 된다. 반면, 노즐의 직경이 작다면, 그래핀산화물 입자가 정렬이 더 잘되고 용매 치환도 충분히 일어나기 때문에 기계적 강도가 증가하게 된다. 그래핀산화물 액정 섬유를 제작함에 있어서 34~21 G (0.08~0.51 mm의 노즐의 직경) 크기의 노즐이 다양하게 적용될 수 있음이 보고되었다.^[42]

습식 방사에서 응고 용액 또한 그래핀섬유의 특성을 결정하는데 중요한 인자이다. 그래핀산화물 액정 용액은 입자들이 음전하로 대전된 상태로 물에 안정적으로 분산되어 있다. 섬유를 제조하기 위해서는 안정적으로 분산되어 있는 그래핀산화물 입자를 응고시켜야 한다. 그래핀산화물 입자를 응고시키는 방법은 산이나 염기, 염을 사용하여 그래핀산화물 입자의 표면 전하를 감소시켜 응고시키는 방법, 금속 이온을 통하여 교차 결합을 이용한 응집, 동결 건조 방법 등이 있다. 이러한 방법 중에서 그래핀산화물 액정 섬유를 제작할 때 응고 물질로 사용하는 물질은 CaCl_2 , NaOH , KOH , NaCl , H_2SO_4 , HCl 등의 이온 물질과 CTAB(cetyltrimethylammonium bromide)와 같은 고분자 물질, 아세톤 등의 유기용매까지 다양한 응고액이 이용되었다.^[12]

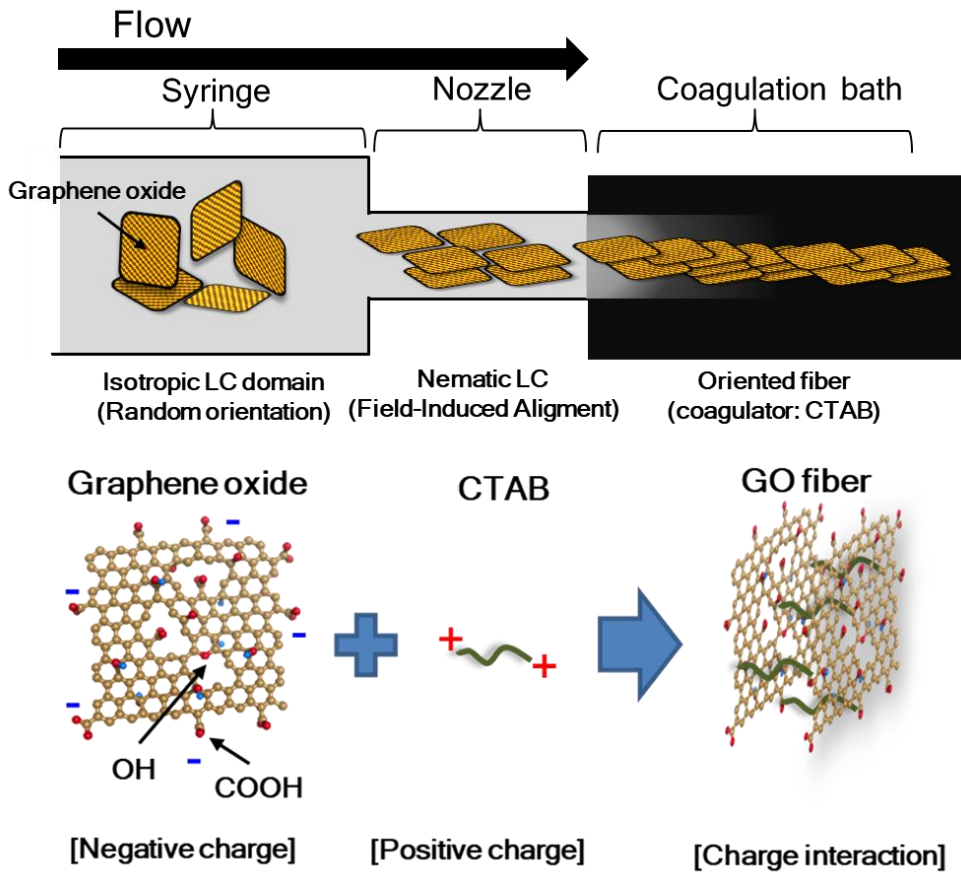


그림 3. 습식방사 중 그래핀산화물 액정이 섬유 형태로 전이되는 메커니즘 모식도

환원된 그래핀산화물 액정 섬유 제조

그래핀산화물로부터 그래핀의 특성을 회복하기 위해서는 그래핀산화물 내에 존재하는 산소 작용기들의 환원이 요구된다. 산소 작용기를 제거하게 되면 탄소-탄소 이중결합 구조가 회복되며, 환원된 그래핀산화물은 전기적 특성과 기계적 강도 역시 회복된다.^[43,44]

그래핀산화물의 환원 정도를 확인하는 방법은 XPS 분석을 통한 탄소-산소 조성비, 라만 분광법을 이용한 D band와 G band의 강도 비율, 전기 전도도 비교가 있다. 그래핀산화물은 보통 2~4의 탄소-산소 조성비를 가지지만 환원된 그래핀산화물은 12 이상의 탄소-산소 조성비를 가진다.^[45,46,47]

그래핀산화물을 환원하는 방법은 열적 환원과 화학적 환원으로 크게 2가지로 분류되며 2가지 방법을 차례로 환원하는 방법도 존재한다. 열적 환원으로는 온도에 따라 탄소-산소 조성비가 달라지게 되는데 500 °C 이하에서는 7 이하의 탄소-산소 조성비를 가지며 750 °C에서는 약 13의 탄소-산소 조성비를 가지게 된다.

화학적 환원은 가장 널리 쓰이는 환원법으로, 대표적인 환원제로는 수소화붕소나트륨 (NaBH_4), 아스코르브산, 하이드라진 (N_2H_4), 요오드화수소산 (HI)가 있다. 수소화붕소나트륨은 수용액에서 빠르게 분해가 일어나 지속시간이 짧고 수소의 손실이 높아 그래핀산화물의 환원에는 부적합하다. 또한 전기전도도는 $82 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 낮은 값을 가진다고 보고되고 있다.^[48,49] 아스코르브산은 친환경적이고 저렴하지만 환원특성이 약해 환원 효율이 낮은 편이다.^[50] 아스코르브산으로 환원한 그래핀산화물의 전기전도도는 $800 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 값을 가진다. 하이드라진은 강력한 환원제로 하이드라진으로 환원한 그래핀산화물의 전기전도도는 $2,420 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 높은 전기전도도를 가진다.

하지만 하이드라진은 독성이 강하고 반응 후에 질소 성분이 남아있다는 것이 확인되었다.^[51] 또한 반응 과정 중에 격렬하게 발행하는 가스가 그래핀산화물의 물리적 파괴를 일으킨다는 단점을 가지고 있다.

요오드화수소산은 환원 능력이 뛰어나고 요오드화수소산으로 환원한 그래핀산화물의 전기전도도는 $29,800 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 의 높은 전기전도도를 가진다.^[52] 할로젠 산은 친전자성 첨가 반응, 친핵성 치환 반응을 통하여 환원이 이루어지는데 특히 요오드화수소산은 할로젠 산 중에서도 친핵성이 가장 강하여 환원성이 가장 우수하다. 또한 아세트산과 혼합하여 사용할 경우, 촉매와 반응을 통해 활성화 에너지를 낮춰 40°C 의 저온에서도 환원이 가능함이 보고되었다.^[53]

Method	Reducing agents	Conductivity (S/m)	Conditions
Chemical	NaBH ₄	82	80 °C, 1 h
Chemical	Hydrazine	2,420	100 °C, 24 h
Chemical	Ascorbic acid	800	RT, 48 h
Chemical	Hydroiodic acid	29,800	100 °C, 1 h
Chemical	Hydroiodic acid Acetic acid	30,400	40 °C, 40 h
Chemical and thermal	Hydrazine and heat	21,200	Hydrazine and annealing at 3000 °C
Chemical and thermal	Hydrazine and heat	270,000	Hydrazine and annealing at 2800 °C
Thermal	Microwave	53,180	Catalytic microwave
Thermal	Laser	17,300~80,000	Laser

표 2. 대표적인 환원 방법과 환원된 그래핀산화물의 특성

제 4 절 직물형 슈퍼커패시터

직물형 슈퍼커패시터는 기존의 일반적인 슈퍼커패시터와 달리 착용형 전자장치에 이용이 가능하다. 그러므로 일반적인 슈퍼커패시터와는 구조적으로 차이가 있어야 한다. 착용형 전자장치에 사용이 가능하려면 통기성이 있어야 하며, 유연해야 하고 기계적 강도도 확보가 되어야 한다. 이러한 조건에 부합하는 슈퍼커패시터는 섬유 형태의 슈퍼커패시터를 제작하여 이를 직물 형태로 직조하여야 한다. 현재 직물형 슈퍼커패시터는 금속선에 활물질을 코팅하여 섬유 형태의 슈퍼커패시터를 제작 후 직물로 직조하는 경우^[54,55]와 면 직물에 전도성 물질을 코팅하고 활물질을 추가로 코팅하여 전극을 형성하는 경우가 대부분이다.^[56,57] 하지만 금속선을 사용하게 되면 금속에 무게에 의해 비정전용량이 감소하게 되고, 면 직물은 슈퍼커패시터 전극의 강도에만 영향을 주고 에너지 저장에 있어 영향을 끼치지 않기 때문에 비정전용량의 값은 작은 것이 단점이다. 그래핀 액정 섬유 기반의 슈퍼커패시터는 그래핀 액정 섬유가 강도는 물론 전기 에너지 저장에도 역할을 하기 때문에 비정전용량의 값이 다른 형태로 제작된 직물형 슈퍼커패시터보다 높다.

그래핀 액정 섬유를 기반으로 하는 슈퍼커패시터는 그래핀 액정 섬유의 기계적 강도를 향상시켜야 하며 전기적 특성도 증가시켜야 한다. 그래핀 액정 섬유의 기계적 강도를 향상시키려면 그래핀 액정 섬유를 밀도 있게 제작하여야 하며 섬유의 정렬이 잘 되어야 한다. 그래핀 액정 섬유를 제작함에 있어서 액정성을 띄고 있는 입자의 크기가 큰 그래핀산화물과 입자의 크기가 작은 그래핀산화물을 특정 비율로 섞어 그래핀산화물 섬유의 기계적 강도를 개선한 연구가 보고되었다.^[58]

그래핀의 전기화학적 특성을 증가시키려면 전기전도도가 우수하면서도 전해질에 젖음성이 높아야 한다. 그래핀은 소수성인 물질이므로 수계 전해질에는 젖음성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 순수한 그래핀만으로 구성된 전극소재는 낮은 비정전용량을 가지게 된다. 그러므로 그래핀섬유에 젖음성이 좋은 물질을 첨가하여야 한다. 대표적으로 폴리비닐알코올과 같은 고분자를 혼합하여 섬유를 제조하여 슈퍼커패시터로 이용한 사례가 보고되었다.^[36] 하지만 전도성 고분자가 아닌 고분자를 혼합하게 되면 그래핀섬유의 저항은 증가하게 되고 이것 또한 비정전용량을 낮추는 원인이 된다. 그러므로 최적 비율의 고분자가 포함되어야 한다.

이온의 접근성은 그래핀 기반의 슈퍼커패시터에서 나타나는 공통적인 해결 과제이다. 그래핀산화물에서 환원된 그래핀산화물이 되는 과정에서 필연적으로 그래핀산화물 조각 사이에 재적층이 일어나기 때문이다. 재적층이 일어나게 되면 재적층이 일어난 곳 사이에는 전해질이 침투하지 못해 실제로 이온이 움직일 수 있는 공간이 감소하게 되고, 이는 정전용량의 감소의 원인이 된다. 이를 해결하기 위해 많은 연구가 보고되었는데 그 중에서도 나노 크기의 물질을 혼합하여 그래핀과 그래핀 판 사이에서 재적층이 일어나지 않도록 하는 연구가 보고되었다.^[31,32,33] 탄소나노튜브는 그래핀과 그래핀 사이의 재적층을 방지할 뿐만 아니라 전기전도도에서도 장점을 가지고 있는 나노 물질이다. 또한 탄소나노튜브를 첨가하였을 때 메소 세공(mesopore)가 증가하는 것을 알 수 있다. 메소 세공이란 2 nm부터 50 nm의 기공의 크기를 말하는 것으로 메소 기공이 증가하면 비정전용량이 증가하게 된다.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 그래핀산화물 액정 제조

그래핀산화물 액정 합성

그래핀산화물 액정 용액은 다음과 같이 제작하였다. 천연 흑연 (natural graphite, 10 g)을 진한 황산 (98% sulfuric acid, 150 mL) 및 발연 질산 (fuming nitric acid 78%, 50 mL) 혼합 용액에 넣고 24시간 동안 혼합하였다. 얼음 욕조를 설치한 뒤 증류수 1.7 L를 천천히 첨가하여 희석하고 밤새 방치하였다. 감압여과를 통하여 산처리된 흑연 (acid-treated graphite)을 수득하고 중성에 도달할 때까지 증류수를 이용하여 세척 후 60 °C에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조가 완료된 산처리된 흑연은 마이크로웨이브 오븐에서 5 초간 열처리하여 팽창된 흑연 (expanded graphite)을 수득하였다. 팽창된 흑연은 전산화 과정 (pre-oxidation)을 거쳤다. 진한 황산 (98 %, 200 mL)에 $K_2S_2O_8$ (potassium persulfate, 2.1 g) 과 P_2O_5 (phosphorous pentoxide, 3.1 g)을 첨가하고 팽창된 흑연 (2 g)과 함께 80 °C에서 5 시간 동안 가열시켰다. 용액을 식힌 뒤 얼음 욕조를 설치한 상태로 증류수를 2 L를 첨가하여 희석하고, 감압 여과를 통해 전산화된 흑연 (pre-oxidized graphite)을 수득하였다. 중성에 도달할 때까지 증류수를 이용하여 세척 후 60 °C에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 전산화된 흑연을 Hummer's method를 이용하여 그래핀산화물 용액을 제조하였다. 진한 황산 (98 %, 200 mL)에 전산화된 흑연 (4 g)을 넣고 24 시간 동안 혼합하였다. 산화제인 $KMnO_4$ (potassium permanganate, 15 g)를

첨가한 뒤 24 시간 동안 혼합 후, 얼음 욕조를 설치한 상태로 증류수 1.7 L를 매우 천천히 첨가하여 용액의 온도가 40 °C 이하가 되도록 유지하였다. H₂O₂ (30% hydrogen peroxide, 20 mL)를 실린지 펌프를 이용하여 400 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ 의 속도로 주입하였다. 염산 (35% hydrochloric acid, 400 mL)을 첨가한 후 밤새 교반하였다. 교반을 멈춘 후 용액은 투명한 상층액과 갈색의 하층액으로 분리되는데, 투명한 상층액을 제거하고 하층액만 모아 원심분리기를 통하여 중성화를 진행한다. 15,000 RPM으로 20 분간 원심분리하여 상층액을 제거하고 증류수를 첨가하여 재분산하는 과정을 5회 반복하여 중성의 그라핀산화물 용액을 수득하였다.

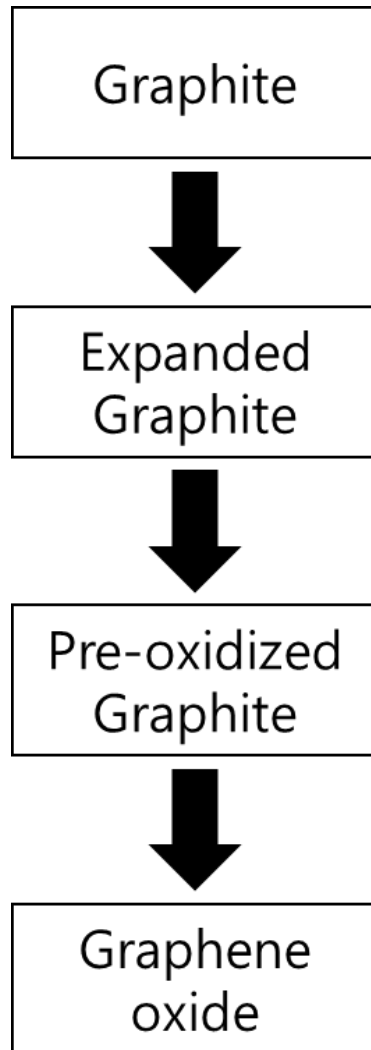


표 3. 그래핀산화물의 합성 과정

그래핀산화물 특성 평가

그래핀산화물 액정 용액의 액정 특성을 확인하기 위해 교차 편광 광학 현미경 이미지, 주사전자현미경 이미지를 촬영하였다. 또한 그래핀산화물 입자의 크기를 주사전자현미경 이미지로 측정하였다. 교차 편광 광학 현미경 이미지는 다음과 같은 과정으로 촬영하였다. 그래핀산화물 액정 용액을 $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 희석한 후에 희석된 용액을 각각 초음파 처리를 하여 각각 1, 10, 30, 60 분 처리하였다. 초음파 처리한 용액은 각각 1 mL씩 수득하여 큐벳에 옮긴 후에 촬영하였다.

그래핀산화물 입자 분포도 확인을 위해 주사전자현미경을 이용하였다. 주사전자현미경의 이미지 측정을 위해 다음과 같은 과정으로 샘플을 준비하였다. 실리콘 웨이퍼를 $1\times 1 \text{ cm}^2$ 으로 잘라 증류수와 아세톤으로 깨끗이 세척한 뒤, 플라즈마 클리너에 넣고 건조된 공기를 1 torr로 주입하면서 18 W로 25 초간 플라즈마 처리하였다. 표면 처리된 웨이퍼를 페트리디쉬에 넣고 실란화 용액에 30 분 동안 침지하였다. 실란화 용액은 APTES(3-aminopropyl trimethoxy silane)와 아세트산과 메탄올이 각각 3 : 5 : 100의 부피비로 되도록 제작하였다.^[59] 실란화 처리된 웨이퍼를 꺼내어 증류수에 세척한 뒤, $10 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 희석된 그래핀산화물 용액에 30 분 동안 침지하였다. 그래핀산화물이 표면에 안착된 웨이퍼는 흐르는 증류수에 가볍게 세척한 뒤, 주사전자현미경을 통하여 표면을 촬영하였다.

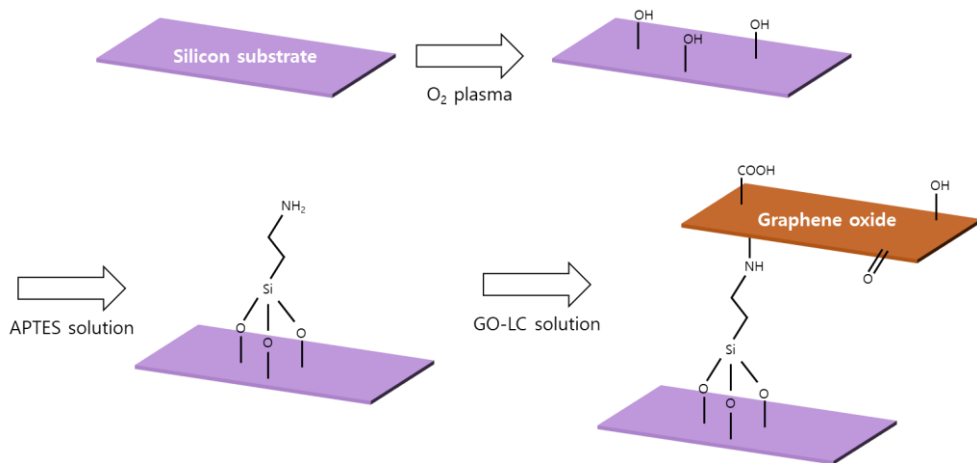


그림 4. 그래핀산화물 입자의 분포도 확인을 위한 샘플 제작 모식도

제 2 절 그래핀산화물 섬유 제작

그래핀산화물 섬유 제작

그래핀산화물 액정 섬유는 정흐름 방법 (co-flow method)를 통하여 제작하였다. 20 mg·mL⁻¹의 그래핀산화물 액정 용액을 주사기에 채운 뒤 실린지 펌프에 설치하였다. 이 때, 노즐은 24 G (내경 0.30 mm)를 사용하였다. 그리고 응고 용액으로 사용되는 CTAB 0.5 mg·mL⁻¹이 들어있는 용기를 회전판의 중심에 설치하였다. 실린지와 노즐은 응고 용기에 수직으로 향하였고 노즐 끝은 수평하게 구부렸다. 그래핀산화물 액정 용액을 400 μ L·min⁻¹의 속도로 주입하였으며 회전판의 속도는 30 rpm으로 하였다. 겔 상태의 그래핀산화물 섬유는 5 분 동안 응고 용액에 방치하였고 섬유를 수득하여 증류수에서 세척한 뒤 양 끝을 고정한 상태로 상온에서 밤새 자연건조하여 그래핀산화물 섬유를 제작하였다.

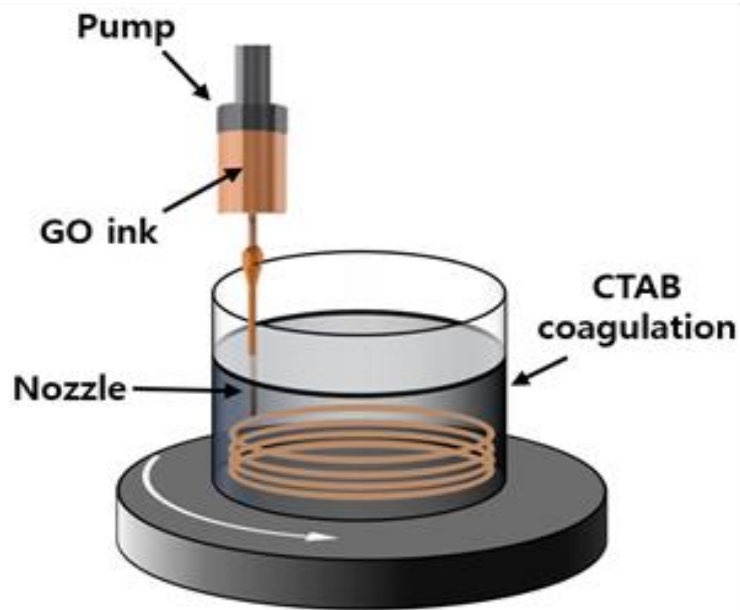


그림 5. 그래핀산화물 습식 방사의 모식도

제 4 절 그래핀복합섬유 제작

그래핀복합섬유 제작

탄소나노튜브(CNT)에 초음파를 60 분간 처리한 수백 나노 크기의 그래핀산화물(nGO)을 혼합한 후에 다시 초음파 처리를 통하여 탄소나노튜브를 분산시킨다. 이 때, 분산된 CNT-nGO 용액의 농도는 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 제작한다. 분산된 CNT-nGO 용액을 그래핀산화물 액정 용액 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 과 특정 비율로 혼합하여 그래핀복합섬유를 제작할 용액을 만든다. 그래핀복합섬유는 폴리비닐알코올 8 wt% 용액에 방사하여 그래핀복합섬유를 제작한다.^[60,61] 응고 용액으로 사용되는 폴리비닐알코올의 제작 방법은 폴리비닐알코올의 유리전이온도는 85°C 이므로 항온 순환 수조를 이용하여 85°C 를 유지한 상태로 기계적 교반장치를 이용하여 증류수에 녹인다. 만들어진 그래핀복합섬유는 응고 용액에서 30 분 동안 침지시킨 후에 증류수에서 충분히 세척하고, 세척이 끝난 섬유는 양 끝을 고정된 상태로 상온에서 건조하여 그래핀복합섬유를 제작하였다. 이렇게 만들어진 그래핀복합섬유는 GO-LC, nGO, CNT, PVA로 구성되어 있다. GO-LC는 기계적 강도와 전기 전도도, 에너지 저장 특성에 영향을 주며, nGO는 기계적 강도와 CNT를 분산시키는 역할을 하게 된다. CNT는 그래핀 판들의 재적층을 방지하는 역할을 하며 PVA는 섬유의 친수성을 증가시키는 역할을 하게 된다.

후처리 공정

만들어진 그래핀복합섬유의 기계적 강도와 전기 전도도를 향상시키기 위하여 후처리 공정을 처리하였다. 그래핀복합섬유를 증류수에 침지시킨 후에 연신을 진행하였다. 증류수의 온도는 각각 0 ℃ ~90 ℃까지 다양하게 설정하였고, 연신은 GO-LC의 비율에 따라 각각 다르게 연신을 하였다. 연신 공정을 진행한 후에 환원 공정을 통하여 전기전도도를 개선하였다. 요오드화수소산과 아세트산의 혼합액에 침지한 후에 60 ℃에서 24 시간 동안 환원하였다. 요오드화수소산과 아세트산의 비율은 8 : 150의 환원제를 사용하였다. 환원된 그래핀복합섬유는 증류수와 에탄올에서 반복적으로 세척을 하여 잔류하고 있는 요오드화수소산과 아세트산의 혼합액을 제거하고, 세척이 끝난 섬유는 양 끝을 고정된 상태로 상온에서 건조하여 환원된 그래핀산화물 섬유를 제작하였다.

제 5 절 그래핀복합섬유 기반 슈퍼커패시터 제작

만들어진 그래핀복합섬유를 이용하여 탄소 섬유를 집전체로 하여 슈퍼커패시터를 제작하였다. 집전체를 고정시킨 후에 만들어진 그래핀복합섬유를 나선형 모양으로 집전체를 감싸 올라가며 전극을 제작하였다. 2 전극으로 측정하였으며, 전해질은 1 M HCl 용액을 사용하였다.



그림 6. 그래핀복합섬유를 이용한 슈퍼커패시터 전극의 모식도

제 4 장 결과 및 논의

제 1 절 그래핀산화물 액정 특성

그래핀산화물 입자의 크기 분포에 따른 액정 특성을 비교하기 위해 그래핀산화물 용액을 시간 별로 초음파 처리하여 교차 편광 이미지를 촬영하였다. 초음파 분산은 그래핀산화물 입자를 물리적으로 파쇄하여 입자 크기를 감소시킨다. 따라서 초음파 분산의 강도와 시간을 조절하면 그래핀산화물 입자 크기를 제어할 수 있다. 초음파 처리를 하지 않은 대조군 그래핀산화물 용액 (0 분)을 포함하여 초음파 처리를 각각 1 분, 10 분, 30 분, 60 분 처리한 그래핀산화물 용액을 준비하여 교차 편광 이미지를 확인하였다. 그 결과 액정상의 뚜렷한 변화를 확인할 수 있다. 초음파 처리를 하지 않은 그래핀산화물의 경우 매우 선명한 액정 특성을 확인할 수 있다. 하지만 초음파 처리 시간이 길어짐에 따라 그래핀산화물 입자의 크기가 감소하여 nematic 상이 감소하게 된다. 초음파 처리 시간이 30 분 이상에서는 isotropic한 특성을 보여주고 있다. 이는 그래핀산화물 입자의 형상비가 증가할수록 임계 농도가 낮아지고 nematic 상을 보인다는 사실과 잘 일치한다.

주사전자현미경 이미지를 통하여 초음파 처리 시간에 따른 그래핀산화물의 입자 크기 별로 확인하였다. 주사전자현미경 이미지 상에서도 전체적인 입자 크기의 변화를 알 수 있으며, 초음파 60 분 처리된 경우 그래핀산화물 입자의 크기가 수백 나노 크기인 것을 알 수 있다. 입자 크기의 분산도와 교차 편광 이미지를 통하여 nematic 상에 영향을 주는 직경 영역을 계산할 수 있다.

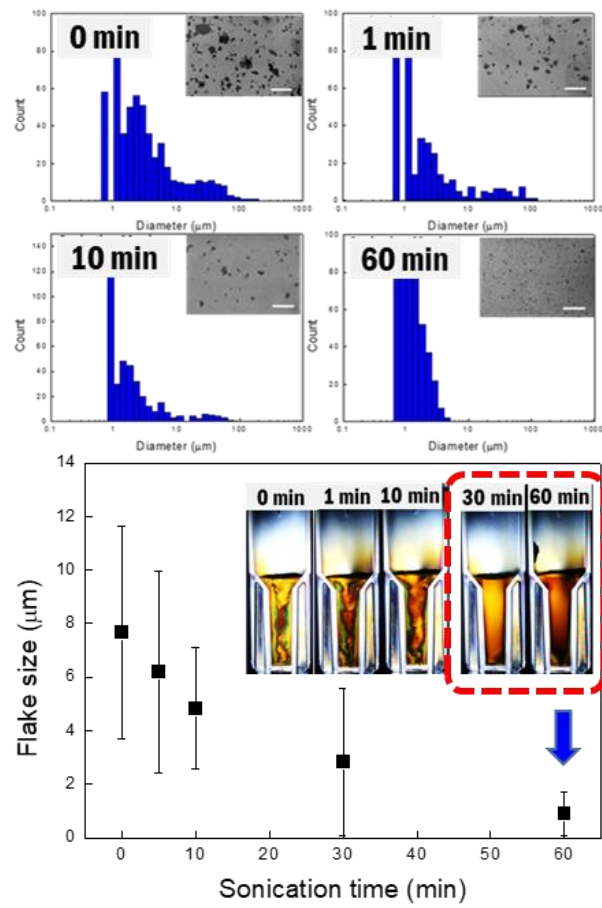


그림 7. 초음파 처리 시간에 따른 그래핀산화물 평균 입자 크기 및 편광 이미지

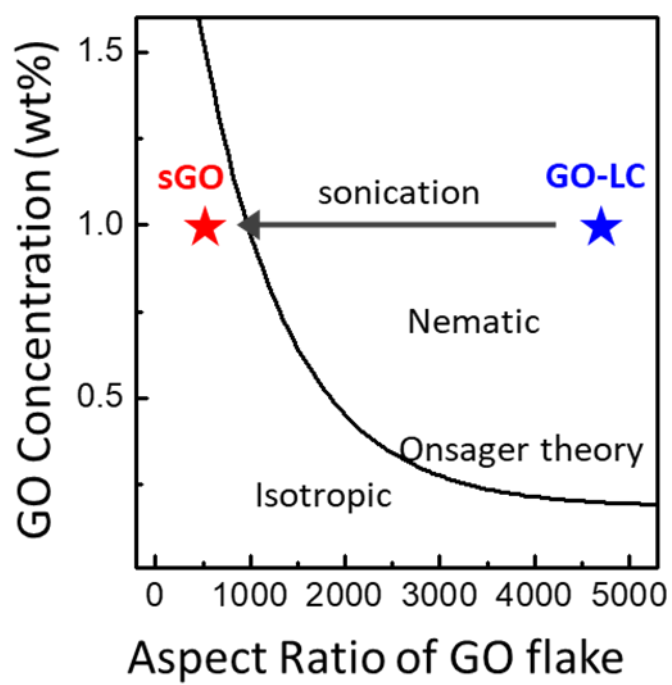


그림 8. 상태도에서 초음파 처리 시간에 따른 상전이의 변화

제 2 절 고강도의 그래핀섬유

그래핀산화물 액정과 초음파를 처리하여 얻은 입자의 크기가 작은 그래핀산화물을 혼합하여 그래핀섬유를 방사하면 기계적 강도가 증가하는 것이 보고되었다.^[58] 그래서 다음과 같은 실험을 진행하였다. 그래핀산화물 액정 용액(GO-LC)과 초음파 처리를 한 수백 나노 크기의 그래핀산화물 (nGO) 용액의 농도는 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 의 농도로 제작한다. 용액을 비울 별로 섞은 후에 CTAB $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 을 응고 용액으로 사용하여 섬유를 제작하였다. 섬유를 제작하여 기계적 강도를 측정하였다. 기계적 강도는 기존의 연구의 결과와 동일하게 30 %의 nGO가 혼합되어 있을 때 가장 우수한 강도를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 nGO 입자들이 GO-LC 사이에 위치하게 되어 강도가 증가한 것으로 예상할 수 있다. 하지만, nGO의 양이 30 % 이상이 되면 그래핀산화물의 평균 입자 크기가 감소하게 되어 crack point가 증가하게 되어 기계적 강도가 감소한 것으로 예상할 수 있다. 또한 비울 별로 만들어진 섬유의 밀도를 측정하였다. 밀도는 nGO의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며 점차 포화되는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 nGO가 일정 비율 이상에서는 더 이상 compactness에는 기여를 못 한다는 것을 알 수 있다. 섬유의 단면을 전자주사현미경 이미지로 확인하였을 때, nGO의 비율이 증가하여도 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이는 nGO가 섬유의 단면에는 영향을 주지 않는다고 유추할 수 있다.

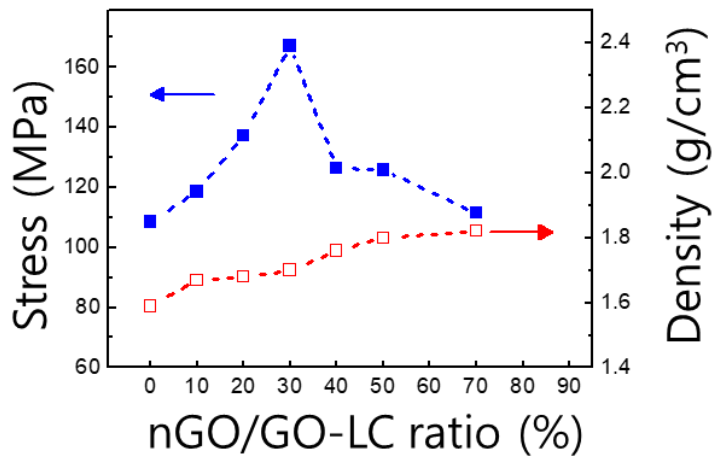


그림 9. nGO의 비율에 따른 기계적 강도와 밀도의 변화

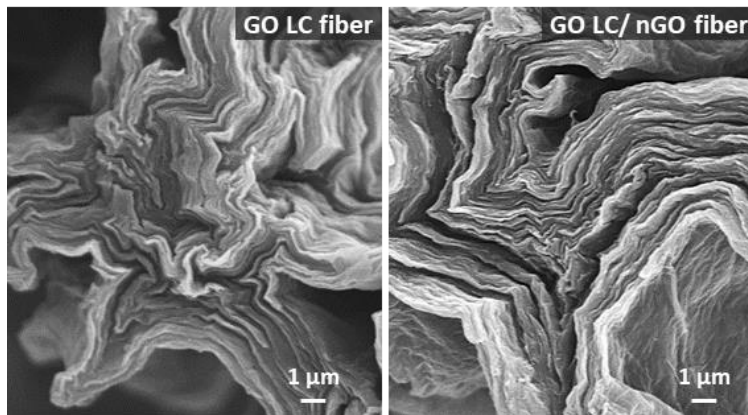


그림 10. GO-LC 섬유와 GO-LC/nGO 섬유의 SEM 이미지

제 3 절 CNT/nGO/PVA 복합섬유

그래핀 판들의 재적층을 방지하기 위해 탄소나노튜브를 첨가하여 섬유를 제작하였다. 탄소나노튜브 (CNT)에 초음파를 60 분간 처리한 수백 나노 크기의 그래핀산화물 (nGO)을 혼합한 후에 다시 초음파 처리를 통하여 CNT를 분산시킨다. 이 때, 분산된 CNT/nGO 용액의 농도는 $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 로 한다. CNT/nGO 용액은 폴리비닐알코올 (PVA) 8 wt% 용액에 방사하여 CNT/nGO/PVA 복합섬유를 제작한다. 이렇게 섬유를 방사하게 되면 만들어지는 섬유 내에 PVA가 다량 함유된다는 특징을 가지고 있다. CNT와 nGO를 1 : 1의 비율의 섬유가 가장 기계적 강도가 우수하기 때문에 같은 비율의 섬유를 제조하였다.^[61] CNT/nGO/PVA 복합섬유를 제작한 후에 각각 온도가 다른 증류수에 침지하고 섬유를 연신하는 방법을 이용하여 기계적 강도를 개선하는 실험을 진행하였다. 증류수에 PVA가 포함된 섬유를 침지시키게 되면 섬유 내의 PVA에 의하여 섬유가 젖게 되고, 그 상태에서 연신을 하게 되면 끊어지지 않게 되어 섬유의 밀도가 증가하고 기계적 강도가 증가하게 된다. 하지만 증류수의 온도가 70°C 이상이 되면 섬유 내의 PVA의 함량의 감소에 따라 배향성이 무너지고 기계적 강도가 급격히 감소되는 것으로 추정할 수 있다. 섬유의 단면을 전자주사현미경 이미지로 확인하였을 때, 연신 온도가 증가함에 따라 CNT/nGO/PVA 복합섬유의 두께가 감소하는 것을 알 수 있다. 이를 통하여 섬유의 밀도가 증가했다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 또한 전자주사현미경 이미지 상에서 CNT와 nGO가 균일하게 혼합되어 있다는 것도 확인할 수 있다.

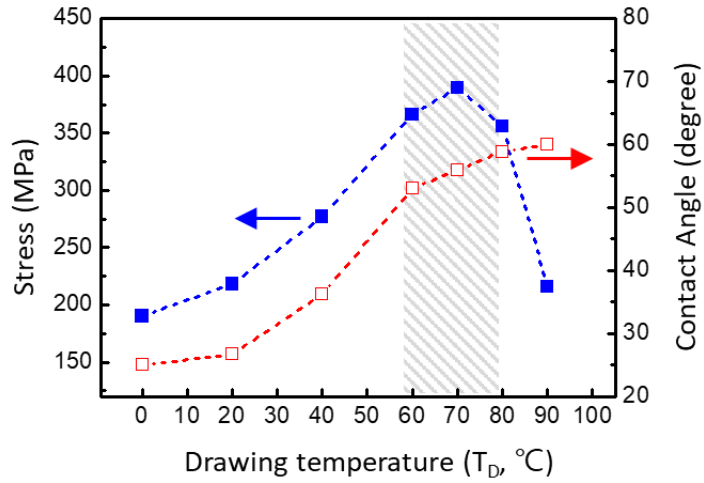


그림 11. 연신 온도에 따른 CNT/nGO/PVA 복합섬유의 기계적 강도와 접촉각의 변화

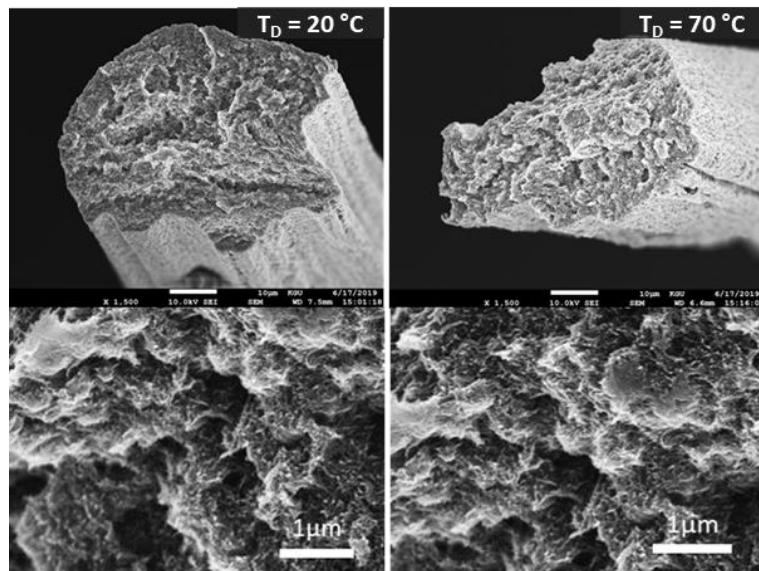


그림 12. CNT/nGO/PVA 복합섬유의 연신 온도에 따른 SEM 이미지

제 4 절 그래핀복합섬유

탄소나노튜브 (CNT)에 초음파를 60 분간 처리한 수백 나노 크기의 그래핀산화물 (nGO)을 혼합한 용액에 그래핀산화물 액정 (GO-LC)을 특정 비율로 혼합하여 기계적 강도를 개선시키려 하였다. CNT/nGO/PVA 복합섬유와 마찬가지로 PVA 8 wt% 용액에 방사하여 GO-LC/CNT/nGO/PVA 복합섬유를 제작하였다. 이렇게 만들어진 그래핀복합섬유는 GO-LC, nGO, CNT, PVA로 구성되어 있다. GO-LC 함량이 증가함에 따라 연신율은 감소하고 기계적 강도는 증가하게 된다. 즉, GO-LC의 비율이 증가함에 따라 점점 GO-LC 섬유의 특성과 유사해지는 것을 알 수 있다. 또한 기존의 결과와 같이 GO-LC와 nGO의 비율이 7 : 3일 때가 가장 기계적 강도가 우수한 것을 확인할 수 있다.

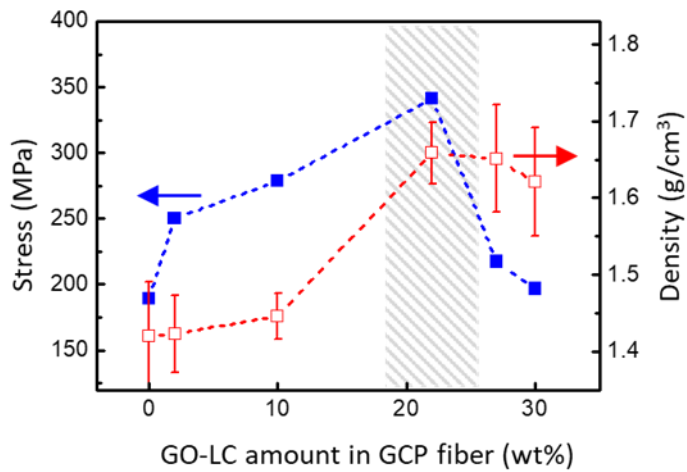
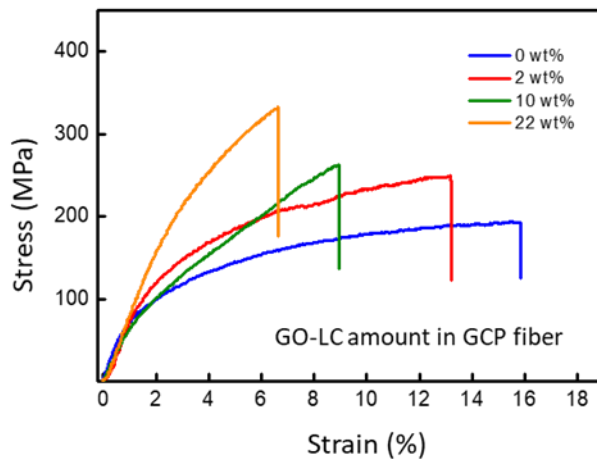


그림 13. GO-LC 비율의 증가에 따른 기계적 강도의 변화 및 밀도의 변화

제 5 절 후처리 공정

기계적 강도와 밀도가 가장 높은 조성비를 토대로 하여 그래핀복합섬유를 이용하여 후처리 공정을 진행하였다. 2 가지의 후처리 공정을 진행했는데, 첫번째 공정은 증류수에서 침지한 상태로 연신을 하는 공정이고, 두번째 공정은 화학적 환원 공정이다. 화학적 환원 공정은 기존의 방법과 같이 요오드화수소산과 아세트산의 혼합액에 침지한 후에 60 °C에서 24 시간 동안 환원하였다. 요오드화수소산과 아세트산의 비율은 8 : 150으로 혼합하여 사용하였다. 첫번째 공정 이후 기계적 강도를 비교하면, 기존의 CNT/nGO/PVA 섬유와 유사하게 온도가 70 °C 이상이 되면 섬유 내의 PVA의 함량의 감소에 따라 배향성이 무너지고 기계적 강도가 급격히 감소되는 것을 알 수 있다. 또한 연신 온도가 증가함에 따라 전기 전도도는 증가하게 되는데 이는 섬유 내의 PVA 함량이 감소하게 되고 정렬도가 증가하여 전기전도도가 증가한 것으로 생각할 수 있다. 이후 환원 공정을 진행하게 되면 기계적 강도가 더 증가하게 되는데 이는 섬유 내의 GO-LC가 환원을 하게 되어 RGO가 되고, 이로 인하여 기계적 강도가 개선된 것을 알 수 있다. 또한 전기전도도 역시 GO-LC가 환원을 하게 되어 증가하게 된다. 섬유의 단면을 전자주사현미경 이미지로 확인하였을 때, 연신 온도가 증가함에 따라 그래핀복합섬유의 단면 이미지가 달라진 것을 볼 수 있다. 온도가 증가하게 되면 주름진 판상의 구조를 가진다는 것을 확인할 수 있는데, 이는 순수한 GO-LC에서 보이는 이미지와 유사하다. 이는 섬유 내의 PVA의 함량이 감소한 것으로 예상할 수 있다.

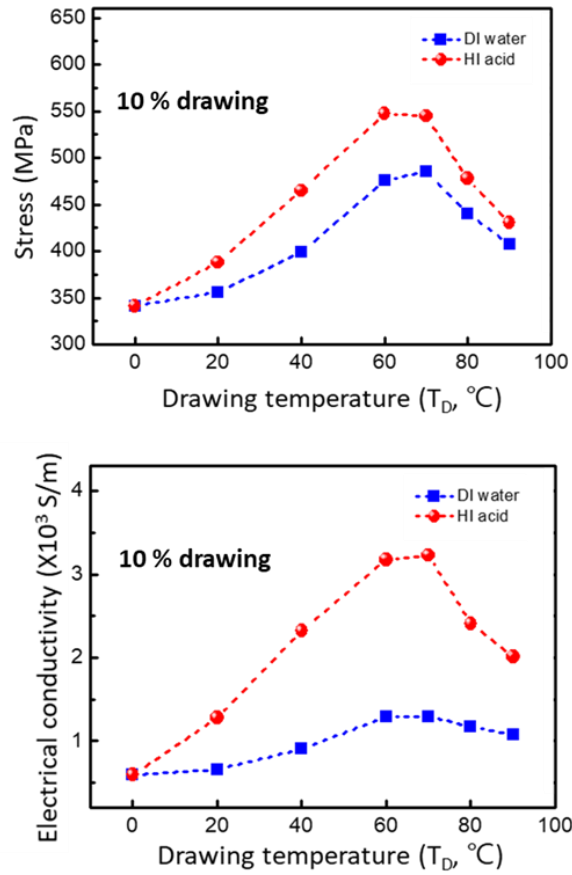


그림 14. 연신 온도 및 환원 과정 이후의 인장 강도, 전기전도도의 변화

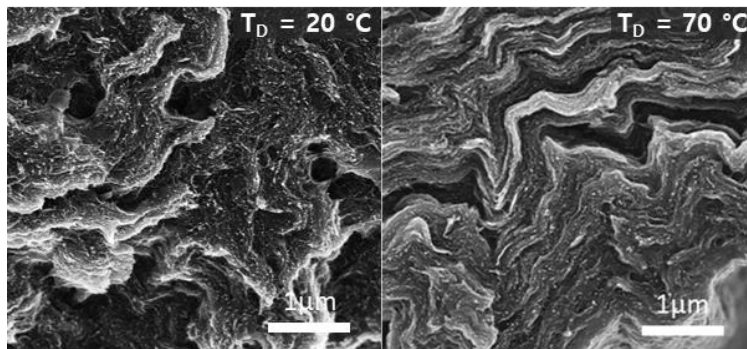


그림 15. 연신 온도에 따른 그래핀복합섬유의 SEM 단면 이미지

그래핀산화물 액정 (GO-LC)을 포함하여 나노 크기의 그래핀산화물 (nGO) 탄소나노튜브 (CNT), 폴리비닐알코올 (PVA) 혼합 섬유를 제작하였다. GO-LC, nGO, CNT의 비율은 7 : 3 : 10 의 질량비로 진행하였다. 섬유를 제작한 후에는 온도가 다른 증류수에 침지한 후 연신 공정을 통하여 기계적 강도를 개선하였고 요오드화수소산과 아세트산 8 : 150의 부피비로 혼합된 환원 용액에서 환원을 진행하였다. 이렇게 하여 최적의 성능을 가진 그래핀복합섬유를 제작할 수 있다.

제 6 절 그래핀복합섬유 기반 슈퍼커패시터

기존 연구에서 제작하였던 그래핀복합섬유를 활물질로 하고 탄소 섬유를 집전체로 하여 나선 형태로 감아서 spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극을 제작하였다. 만든 전극의 두께는 약 180 μm 이며 spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극의 길이는 각각 1 cm, 10 cm로 제작하였다.

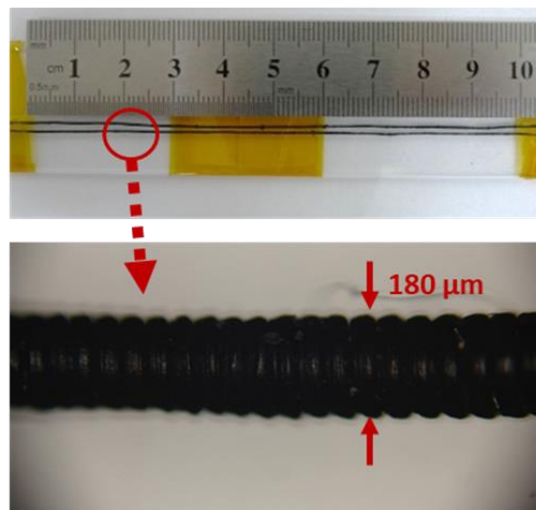


그림 16. Spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극의 실제 이미지 및 OM 이미지

Spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 순환전압전류법을 측정하였다. 대조군으로 집전체를 spiral 형태로 감지 않은 단일 그래핀복합섬유도 순환전압전류법을 측정하여 특성을 비교하였다. 집전체가 없는 단일 그래핀복합섬유의 경우 저항의 특성을 보이는 실험 결과를 얻을 수 있다. 이러한 원인은 집전체를 사용하지 않았기 때문에 컨덕턴스의 값이 상대적으로 낮기 때문에 이러한 결과값을 가지는 것으로 알 수 있다. 하지만 spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극에서는 굉장히 큰 커패시턴스 값을 가지는 것을 관찰할 수 있다. 또한 라곤 차트에서도 spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극에서 더 높은 출력 밀도와 에너지 밀도를 갖는 것을 알 수 있다.

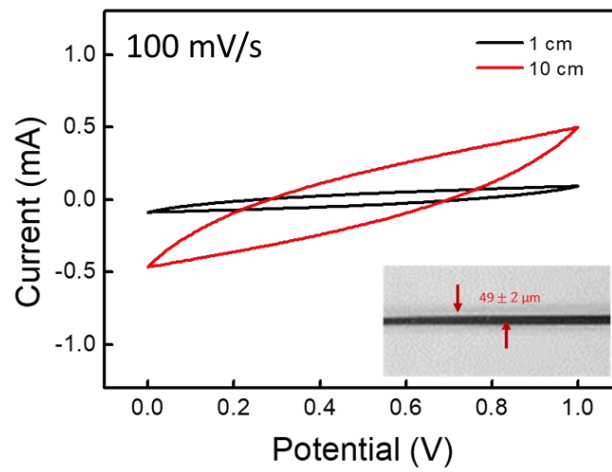


그림 17. 그래핀복합섬유의 순환전압전류법 실험 결과

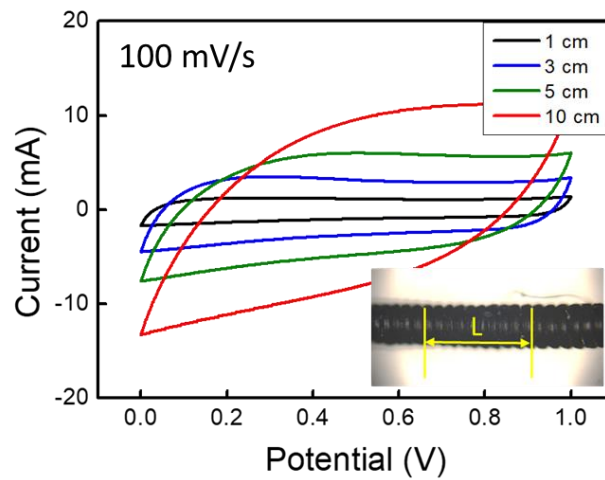


그림 18. 그래핀복합섬유를 이용한 sprial 형태의 슈퍼커패시터
전극의 순환전압전류법 실험 결과

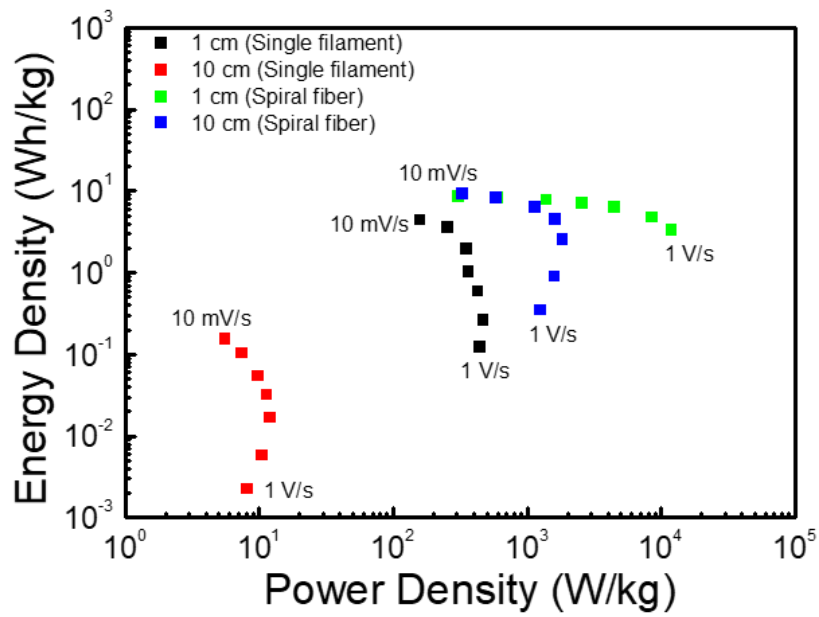


그림 19. 그래핀복합섬유를 이용한 spiral 형태의 슈퍼커패시터 전극의 라곤 차트

착용형 전자장치에 사용되는 에너지 저장 소자의 경우 휨, 구부림에 강해야 한다. 사람의 움직임에 의해 착용형 전자장치에 휨이 생기기 때문이다. 이 때문에 슈퍼커패시터 전극의 bending test를 진행하였다. Bending test를 진행하여 휨에 얼마나 특성이 변하는지 확인하였다. Bending을 하기 전의 비정전용량을 측정하고, bending을 1000번 진행한 후의 비정전용량을 확인하였다. 이 때, bending radius는 2.25 mm로 구부렸으며, 1000 번의 bending 이후에도 비정전용량의 변화가 없는 것을 확인하였다. 이를 통하여 착용형 전자장치에 사용되는 에너지 저장 소자의 가능성을 보인다고 예상할 수 있다. 또한 라곤 차트로 확인했을 때에도, 비정전용량이 거의 변하지 않는 것을 볼 수 있다.

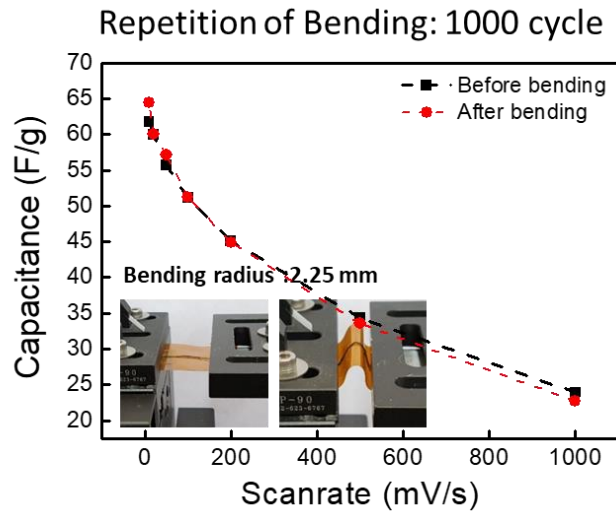


그림 20. 그래핀복합섬유를 이용한 spirial 형태의 슈퍼커패시터
전극의 안정성 평가 : 구부림

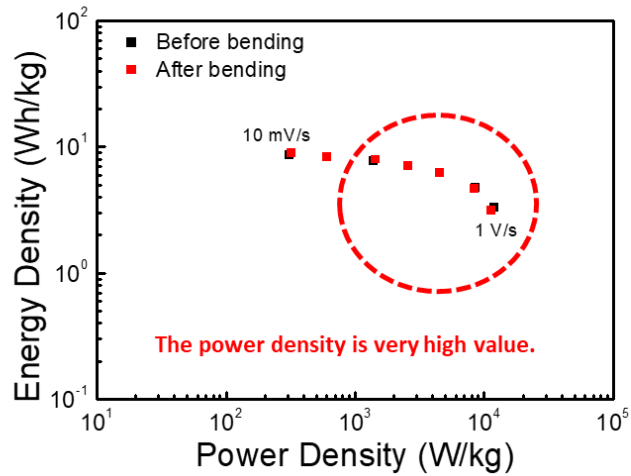


그림 21. 그래핀복합섬유를 이용한 spirial 형태의 슈퍼커패시터
전극의 구부림 전, 후의 라곤 차트

제 5 장 결 론

본 연구에서는 착용형 전자장치에 사용될 수 있는 직물형 슈퍼커패시터를 위한 고성능 전극소재로 그래핀복합섬유를 제조하는 연구를 하였고, 기계적 강도, 밀도, 재적층, 젖음성을 동시에 개선시키기 위한 최적의 조성비와 제조공정을 발굴하였다. 그래핀산화물 액정(GO-LC)과 초음파 처리를 한 수백 나노 크기의 그래핀산화물(nGO)은 각각 70%, 30%의 비율로 섬유를 제작하였을 때, 가장 우수한 기계적 강도를 갖는 것을 확인하였다. 이는 nGO가 30%까지는 섬유의 밀도를 증가시켜 기계적 강도를 향상했지만, 30% 이상에서는 그래핀산화물의 평균 입자 크기가 감소하게 되어 파단 결함이 증가하게 되어 기계적 강도가 감소한 것으로 판단된다. 이러한 결과를 토대로 높은 밀도와 인장강도를 유지하면서 재적층을 억제하여 메조기공(mesoporous)구조를 갖게 하기 위해 CNT의 비율에 따라 물성을 평가하였고 GO-LC, nGO, CNT의 비율이 각각 35%, 15%, 50%의 비율을 가진 그래핀 복합 섬유에서 최적의 성능(인장강도: 482 MPa, 밀도: $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 평균기공크기: 4.85 nm)을 보이는 것을 확인하였다. 이후 후처리 공정으로 증류수의 온도를 다르게 한 상태에서 연신 과정을 통하여 밀도를 더욱더 증가시키고 기계적 강도를 개선하였다. 기계적 강도는 연신 온도에 따라 증가하다가, 70 °C 이상에서는 급격히 감소되는 결과를 확인하였고, 섬유내 PVA 함량의 급격한 감소로 인해 발생한 것으로 판단된다. 이후 환원과정을 통하여 섬유의 기계적 강도(552 MPa)와 전기전도도($3400 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$)을 개선하였다. 이렇게 만들어진 그래핀 복합 섬유를 이용하여 대용량 직물형 에너지소자가 가능한 spiral 구조의 슈퍼커패시터를 제작하고 단위길이당 높은 에너지밀도($64 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)를 갖고 있음을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] Weng, W.; Chen, P.; He, S.; Sun, X.; Peng, H. Smart Electronic Textiles. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 6140–6169.
- [2] Park, S.; Jayaraman, S. Smart Textile-Based Wearable Biomedical Systems: A Transition Plan for Research to Reality. *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine* **2010**, *14*, 86–92.
- [3] Sergio, M.; Manaresi, N.; Tartagni, M.; Guerrieri, R.; Canegallo, R. A Textile Based Capacitive Pressure Sensor. *Proceedings of IEEE Sensors*.
- [4] Vilatela, J. J.; Windle, A. H. Yarn-Like Carbon Nanotube Fibers. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 4959–4963.
- [5] Di, J.; Zhang, X.; Yong, Z.; Zhang, Y.; Li, D.; Li, R.; Li, Q. Carbon-Nanotube Fibers for Wearable Devices and Smart Textiles. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 10529–10538.
- [6] Zhong, X.-H.; Li, Y.-L.; Liu, Y.-K.; Qiao, X.-H.; Feng, Y.; Liang, J.; Jin, J.; Zhu, L.; Hou, F.; Li, J.-Y. Continuous Multilayered Carbon Nanotube Yarns. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 692–696.
- [7] Guo, W.; Liu, C.; Sun, X.; Yang, Z.; Kia, H. G.; Peng, H. Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Fibers with Improved Mechanical Strength and Electrical Conductivity. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 903–908.
- [8] Zu, M.; Li, Q.; Wang, G.; Byun, J.-H.; Chou, T.-W. Carbon Nanotube Fiber Based Stretchable Conductor. *Advanced Functional Materials* **2012**, *23*, 789–793.
- [9] Lu, W.; Zu, M.; Byun, J.-H.; Kim, B.-S.; Chou, T.-W. State of the Art of Carbon Nanotube Fibers: Opportunities and Challenges. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1805–1833.
- [10] Yu, M.; Funke, H. H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. High Density, Vertically-Aligned Carbon Nanotube Membranes. *Nano Letters* **2009**, *9*, 225–229.

- [11] Dalton, A. B.; Collins, S.; Muñoz, E.; Razal, J. M.; Ebron, V. H.; Ferraris, J. P.; Coleman, J. N.; Kim, B. G.; Baughman, R. H. Super-Tough Carbon-Nanotube Fibres. *Nature* **2003**, *423*, 703–703.
- [12] Jalili, R.; Aboutalebi, S. H.; Esrafilzadeh, D.; Shepherd, R. L.; Chen, J.; Aminorroaya-Yamini, S.; Konstantinov, K.; Minett, A. I.; Razal, J. M.; Wallace, G. G. Scalable One-Step Wet-Spinning of Graphene Fibers and Yarns from Liquid Crystalline Dispersions of Graphene Oxide: Towards Multifunctional Textiles. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5345–5354.
- [13] Xu, Z.; Gao, C. Graphene Fiber: a New Trend in Carbon Fibers. *Materials Today* **2015**, *18*, 480–492.
- [14] Cheng, H.; Hu, C.; Zhao, Y.; Qu, L. Graphene Fiber: a New Material Platform for Unique Applications. *NPG Asia Materials* **2014**, *6*.
- [15] Xu, Z.; Sun, H.; Zhao, X.; Gao, C. Ultrastrong Fibers Assembled from Giant Graphene Oxide Sheets. *Advanced Materials* **2012**, *25*, 188–193.
- [16] Xu, Z.; Gao, C. Graphene Chiral Liquid Crystals and Macroscopic Assembled Fibres. *Nature Communications* **2011**, *2*.
- [17] Tassin, P.; Koschny, T.; Kafesaki, M.; Soukoulis, C. M. A Comparison of Graphene, Superconductors and Metals as Conductors for Metamaterials and Plasmonics. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 259–264.
- [18] Papageorgiou, D. G.; Kinloch, I. A.; Young, R. J. Mechanical Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites. *Progress in Materials Science* **2017**, *90*, 75–127.
- [19] Wang, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ma, Y.; Wang, C.; Chen, M.; Chen, Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 13103–13107.
- [20] Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M. D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P. J.; Pirkle, A.; Wallace, R. M.; Cychosz, K. A.; Thommes, M.; *et al.* Carbon-Based

- Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **2011**, 332, 1537–1541.
- [21] Kou, L.; Gao, C. Bioinspired Design and Macroscopic Assembly of Poly(Vinyl Alcohol)-Coated Graphene into Kilometers-Long Fibers. *Nanoscale* **2013**, 5, 4370.
- [22] Liu, Z.; Zhang, L.; Poyraz, S.; Zhang, X. Conducting Polymer - Metal Nanocomposites Synthesis and Their Sensory Applications. *Current Organic Chemistry* **2013**, 17, 2256–2267.
- [23] El-Kady, M. F.; Strong, V.; Dubin, S.; Kaner, R. B. Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors. *Science* **2012**, 335, 1326–1330.
- [24] Cheng, H.; Dong, Z.; Hu, C.; Zhao, Y.; Hu, Y.; Qu, L.; Chen, N.; Dai, L. Textile Electrodes Woven by Carbon Nanotube–Graphene Hybrid Fibers for Flexible Electrochemical Capacitors. *Nanoscale* **2013**, 5, 3428.
- [25] Xu, Z.; Zhang, Y.; Li, P.; Gao, C. Strong, Conductive, Lightweight, Neat Graphene Aerogel Fibers with Aligned Pores. *ACS Nano* **2012**, 6, 7103–7113.
- [26] Wen, Z.; Wang, X.; Mao, S.; Bo, Z.; Kim, H.; Cui, S.; Lu, G.; Feng, X.; Chen, J. Crumpled Nitrogen-Doped Graphene Nanosheets with Ultrahigh Pore Volume for High-Performance Supercapacitor. *Advanced Materials* **2012**, 24, 5610–5616.
- [27] Choi, H.-J.; Jung, S.-M.; Seo, J.-M.; Chang, D. W.; Dai, L.; Baek, J.-B. Graphene for Energy Conversion and Storage in Fuel Cells and Supercapacitors. *Nano Energy* **2012**, 1, 534–551.
- [28] An, J.; Liu, J.; Zhou, Y.; Zhao, H.; Ma, Y.; Li, M.; Yu, M.; Li, S. Polyaniline-Grafted Graphene Hybrid with Amide Groups and Its Use in Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 19699–19708.
- [29] Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process. *ACS Nano* **2010**, 4, 4324–4330.

- [30] Li, J.; Ye, F.; Vaziri, S.; Muhammed, M.; Lemme, M. C.; Östling, M. A Simple Route towards High-Concentration Surfactant-Free Graphene Dispersions. *Carbon* **2012**, *50*, 3113–3116.
- [31] Yang, X.; Zhu, J.; Qiu, L.; Li, D. Bioinspired Effective Prevention of Restacking in Multilayered Graphene Films: Towards the Next Generation of High-Performance Supercapacitors. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2833–2838.
- [32] Wang, Y.; Wu, Y.; Huang, Y.; Zhang, F.; Yang, X.; Ma, Y.; Chen, Y. Preventing Graphene Sheets from Restacking for High-Capacitance Performance. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 23192–23197.
- [33] Huang, Z.-D.; Zhang, B.; Oh, S.-W.; Zheng, Q.-B.; Lin, X.-Y.; Yousefi, N.; Kim, J.-K. Self-Assembled Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotube Thin Films as Electrodes for Supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3591.
- [34] Rajagopalan, B.; Chung, J. S. Reduced Chemically Modified Graphene Oxide for Supercapacitor Electrode. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*.
- [35] Zanin, H.; Saito, E.; Ceragioli, H.; Baranauskas, V.; Corat, E. Reduced Graphene Oxide and Vertically Aligned Carbon Nanotubes Superhydrophilic Films for Supercapacitors Devices. *Materials Research Bulletin* **2014**, *49*, 487–493.
- [36] Chen, S.; Ma, W.; Xiang, H.; Cheng, Y.; Yang, S.; Weng, W.; Zhu, M. Conductive, Tough, Hydrophilic Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Hybrid Fibers for Wearable Supercapacitors. *Journal of Power Sources* **2016**, *319*, 271–280.
- [37] Huang, X. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials* **2009**, *2*, 2369–2403.
- [38] Hu, S.; Zhang, S.; Pan, N.; Hsieh, Y.-L. High Energy Density Supercapacitors from Lignin Derived Submicron Activated Carbon Fibers in Aqueous Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2014**, *270*, 106–112.

- [39] Guo, F.; Kim, F.; Han, T. H.; Shenoy, V. B.; Huang, J.; Hurt, R. H. Hydration-Responsive Folding and Unfolding in Graphene Oxide Liquid Crystal Phases. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8019–8025.
- [40] Zakri, C.; Blanc, C.; Grelet, E.; Zamora-Ledezma, C.; Puech, N.; Anglaret, E.; Poulin, P. Liquid Crystals of Carbon Nanotubes and Graphene. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, *371*, 20120499–20120499.
- [41] Kim, J. E.; Han, T. H.; Lee, S. H.; Kim, J. Y.; Ahn, C. W.; Yun, J. M.; Kim, S. O. Graphene Oxide Liquid Crystals. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 3043–3047.
- [42] Cong, H.-P.; Ren, X.-C.; Wang, P.; Yu, S.-H. Wet-Spinning Assembly of Continuous, Neat and Macroscopic Graphene Fibers. *Scientific Reports* **2012**, *2*, 613
- [43] Kuila, T.; Mishra, A. K.; Khanra, P.; Kim, N. H.; Lee, J. H. Recent Advances in the Efficient Reduction of Graphene Oxide and Its Application as Energy Storage Electrode Materials. *Nanoscale* **2013**, *5*, 52–71.
- [44] Lui, C. H.; Liu, L.; Mak, K. F.; Flynn, G. W.; Heinz, T. F. Ultraflat Graphene. *Nature* **2009**, *462*, 339–341.
- [45] Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; Mcallister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prudhomme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- [46] Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K. A.; Celik, O.; Mastrogiovanni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Chemically Derived Graphene Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 2577–2583.

- [47] Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Letters* **2008**, *8*, 323–327.
- [48] Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 403–408.
- [49] Shin, H. J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S. M.; Park, H. K.; Jung, I. S.; Jin, M. H.; Jeong, H. K.; Kim, J. M.; Choi, J. Y.; *et al.* Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1987–1992.
- [50] Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S. Reduction of Graphene Oxide Via L-Ascorbic Acid. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1112–1114.
- [51] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [52] Pei, S.; Zhao, J.; Du, J.; Ren, W.; Cheng, H.-M. Direct Reduction of Graphene Oxide Films into Highly Conductive and Flexible Graphene Films by Hydrohalic Acids. *Carbon* **2010**, *48*, 4466–4474.
- [53] Moon, I. K.; Lee, J.; Ruoff, R. S.; Lee, H. Reduced Graphene Oxide by Chemical Graphitization. *Nature Communications* **2010**, *1*.
- [54] Guo, W.; Liu, C.; Sun, X.; Yang, Z.; Kia, H. G.; Peng, H. Aligned Carbon Nanotube/Polymer Composite Fibers with Improved Mechanical Strength and Electrical Conductivity. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 903–908.
- [55] Zu, M.; Li, Q.; Wang, G.; Byun, J.-H.; Chou, T.-W. Carbon Nanotube Fiber Based Stretchable Conductor. *Advanced Functional Materials* **2012**, *23*, 789–793.

- [56] Huang, Q.; Liu, L.; Wang, D.; Liu, J.; Huang, Z.; Zheng, Z. One-Step Electrospinning of Carbon Nanowebs on Metallic Textiles for High-Capacitance Supercapacitor Fabrics. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 6802–6808.
- [57] Shen, C.; Xie, Y.; Zhu, B.; Sanghadasa, M.; Tang, Y.; Lin, L. Wearable Woven Supercapacitor Fabrics with High Energy Density and Load-Bearing Capability. *Scientific Reports* **2017**, *7*.
- [58] Xin, G.; Yao, T.; Sun, H.; Scott, S. M.; Shao, D.; Wang, G.; Lian, J. Highly Thermally Conductive and Mechanically Strong Graphene Fibers. *Science* **2015**, *349*, 1083–1087.
- [59] Chandradoss, S. D.; Haagsma, A. C.; Lee, Y. K.; Hwang, J.-H.; Nam, J.-M.; Joo, C. Surface Passivation for Single-Molecule Protein Studies. *Journal of Visualized Experiments* **2014**, *86*, e50549
- [60] Vigolo, B. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. *Science* **2000**, *290*, 1331–1334.
- [61] Shin, M. K.; Lee, B.; Kim, S. H.; Lee, J. A.; Spinks, G. M.; Gambhir, S.; Wallace, G. G.; Kozlov, M. E.; Baughman, R. H.; Kim, S. J. Synergistic Toughening of Composite Fibres by Self-Alignment of Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes. *Nature Communications* **2012**, *3*.

Abstract

Optimization on Performance of Graphene Composite fiber for Scalable Fabric Supercapacitor

Jung Woon Heo

Program in Nano Science and Technology

Department of Transdisciplinary Studies

Seoul National University

Recently, the performance of portable electronic devices has been improved and developed to have more functions. Among them, wearable electronic devices such as smart glasses, smart watches, and fitness bands are being talked about. These wearable devices require an energy storage device of a flexible, stretchable fabrics. As a result, graphene fibers with light weight, good mechanical strength and capability of controlling various functions are becoming a source of interest in the energy storage device field.

In this study, we studied the graphene fiber-based electrode material for electrical energy storage, developed a high-performance graphene composite fiber electrode material according to the optimal ratio of graphene composite fiber and fabricated a graphene composite fiber-based supercapacitor. The main direction

of this study is to realize optimal performance for tensile strength, pore density, electrical conductivity and wettability which are main performance of fabric electrode material which is easy to mass production. For this purpose, we have fabricated a continuous process-based graphene fiber by wet spinning and proved that the orientation, density, and pore density of fiber can be controlled by impregnating carbon nanotubes and size ratio of graphene oxide. The summary of major research results is as follows.

- i) To improve mechanical strength of graphene fibers, fibers were made mixing a graphene oxide liquid crystal (GO-LC) and hundreds of nanoscale graphene oxide (nGO) with ultrasonic treatment. The space between the GO-LC flakes was filled with nGO to improve the density of the fibers, which gives the optimum mixing ratio with the best mechanical strength.
- ii) Graphene fibers are hydrophobic with a contact angle 138° and have the disadvantage of poor wettability when using aqueous electrolytes. If the wettability is low, the ions in the electrolyte will not sufficiently approach the pores of the graphene fibers, resulting in poor energy storage characteristics. In addition, graphene fibers are brittle, making them difficult to fabricate flexible energy storage devices. To solve this problem, polyvinyl alcohol (PVA), a hydrophilic polymer, was added to graphene composite fibers.
- iii) When fabrication a fiber or a thin film with nano-sized

or micro-sized graphene oxide flakes, graphene oxide flakes are restacked. To solve these problems, carbon nanotubes (CNTs), which are nanocarbon materials, were inserted between graphene oxide flakes to prevent restacking and to maintain a high specific surface area.

- iv) To further improve density and mechanical strength, the post-processing process was carried out. The density increased and the mechanical strength was improved by elongating in distilled water at a certain temperature. After the chemical reduction, the electrical conductivity and the mechanical strength were improved.
- v) The graphene composite fiber with optimum performance (stress: 552 MPa, density: $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, average pore size: 4.85 nm, electrical conductivity: $3400 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, energy density: $64 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$) was used for the electrode material. The electrodes were fabricated by winding the graphene composite fibers on the carbon fibers. The electrochemistry properties were measured by using a carbon fiber as the current collector and graphene composite fiber used as the active material.

Keywords : Graphene, Graphene oxide, Graphene fiber, Wet-spinning, Supercapacitor

Student Number : 2017-28228